PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

62-187756

(43) Date of publication of application: 17.08.1987

(51)Int.CI.

CO8L 67/02 CO8L 57/04

(21)Application number: 61-028898

(71)Applicant: ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing:

14.02.1986

(72)Inventor: SAITO KUNIO

(54) POLYESTER MOLDING MATERIAL

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide the titled molding material which has plasticity and excellent melt stability during molding and gives moldings having little burr, consisting of polyethylene terephthalate and a vinyl copolymer contg. a specified amount of glycidyl methacrylate.

CONSTITUTION: 100pts.wt. in total, of 99.9W50wt% polyethylene terephthalate (A) having an intrinsic viscosity of not lower than 0.35 (in a soln. mixture of 6pts.wt. phenol and 4pts.wt. tetrachloroethane at 35°C), composed of at least 80mol% of etylene terephthalate units and 0.05W5wt% compd. of formula I or II (wherein M and M' are the same or different groups and each is an alkali metal; and n and m are each 1 or 1) and 0.01W50wt% vinyl copolymer (B) having at least 5mol% of glycidyl methacrylate units (e.g., a glycidyl methacrylate/methyl methacrylate copolymer) is blended with 5W100pts.wt. reinforcing agent (C) such as glass fiber having an aspect ratio of not lower than 10, etc., and a halogen-contg. flame retarder or an Sb compd. (D).

$$\bigcirc \stackrel{(OM)_n}{\longrightarrow} (SO(M)_m$$

BEST AVAILABLE COPY

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision

of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

JP62187756 A

POLYESTER MOLDING MATERIAL

ASAHI CHEM IND CO LTD

Abstract:

PURPOSE: To provide the titled molding material which has plasticity and excellent melt stability during molding and gives moldings having little burr, consisting of polyethylene terephthalate and a vinyl copolymer contg. a specified amount of glycidyl methacrylate. CONSTITUTION: 100pts.wt. in total, of 99.9W50wt% polyethylene terephthalate (A) having an intrinsic viscosity of not lower than 0.35 (in a soln. mixture of 6pts.wt. phenol and 4pts.wt. tetrachloroethane at 35°C), composed of at least 80mol% of etylene terephthalate units and 0. 05W5wt% compd. of formula I or II (wherein M and M' are the same or different groups and each is an alkali metal; and n and m are each 1 or 1) and 0.01W50wt% vinyl copolymer (B) having at least 5mol% of glycidyl methacrylate units (e.g., a glycidyl methacrylate/methyl methacrylate copolymer) is blended with 5W100pts.wt. reinforcing agent (C) such as glass fiber having an aspect ratio of not lower than 10, etc., and a halogen-contg. flame retarder or an Sb compd. (D).

COPYRIGHT: (C)1987, JPO & Japio

Inventor(s):

SAITO KUNIO

Application No. 61028898 JP61028898 JP, Filed 19860214, A1 Published 19870817 Int'l Class: C08L06702

C08L05704

Patents Citing This One (1):

WO9307215 A1 19930415 KANEGAFUCHI KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA

THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION AND PRODUCTION THEREOF

JP62187756

	Pul	hli	icat	ion	Tit	le.
;	·	91	ıvuı	1011		

POLYESTER MOLDING MATERIAL

Abstract:

PURPOSE:To provide the titled molding material which has plasticity and excellent melt stability during molding and gives moldings having little burr, consisting of polyethylene terephthalate and a vinyl copolymer contg. a specified amount of glycidyl methacrylate.

CONSTITUTION:100pts.wt. in total, of 99.9-50wt% polyethylene terephthalate (A) having an intrinsic viscosity of not lower than 0.35 (in a soln. mixture of 6pts.wt. phenol and 4pts.wt. tetrachloroethane at 35 deg.C), composed of at least 80mol% of etylene terephthalate units and 0.05-5wt% compd. of formula I or II (wherein M and M' are the same or different groups and each is an alkali metal; and n and m are each 1 or 1) and 0.01-50wt% vinyl copolymer (B) having at least 5mol% of glycidyl methacrylate units (e.g., a glycidyl methacrylate/methyl methacrylate copolymer) is blended with 5-100pts.wt. reinforcing agent (C) such as glass fiber having an aspect ratio of not lower than 10, etc., and a halogen-contg. flame retarder or an Sb compd. (D).

Data supplied from the esp@cenet database - http://ep.espacenet.com

This Patent PDF Generated by Patent Fetcher(TM), a service of Patent Logistics, LLC

⑲日本国特許庁(JP)

● ⑩ 特 許 出 願 公 財

四公開特許公報(A)

昭62-187756

@Int_Cl_4

識別記号

庁内整理番号

❷公開 昭和62年(1987)8月17日

C 08 L 67/02

57/04

L N Z L M K 6904-4 J 7445-4 J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全6頁)

図発明の名称

ポリエステル成形材料

②特 願 昭61-28898

20出 願 昭61(1986)2月14日

⑫発 明 者

斉 藤

邦 雄

延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成工業株式会社内

①出 願 人 旭化成工業株式会社 大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

明細 41

- 1. 発明の名称 ポリエステル成形材料
- 2. 特許請求の範囲
 - (1)、A) 固有粘度 0.3 5 以上のポリエチレンテレフタレート 9 9.9 ~ 5 0 重量%

(B) グリンジルメタクリレート 5 モル%以上を含むビニル系共重合体 0.1~ 5 0 重量%からなるポリエステル成形材料

(2)、(A) 成分のポリエチレンテレフタレートが 一般式

(式中のM及びM'は同一又は相異するアルカリ金属、n及びmは1又は2である。) で表される化合物を0.05~5度世の含有するボリエチレンテレフタレート

である特許請求の範囲第 1 項記載のポリエステル成形材料

(3)、(A)固有粘度 0.3 5 以上のポリエチレンテレフタレート 9 8.9~4 0 直量%

(B) グリシジルメタクリレート 5 モル%以上を含むピニル系共重合体 Q. 1 ~ 5 0 重量%

(C)分子量 2000以上の脂肪族ポリエステル 1 ~ 10 重量%

からなるポリエステル成形材料

(4)、(A) 成分のポリエチレンテレフタレートが 一般式

(式中のM及びM'は同一又は相異するアルカリ金髯、n及びmは1又は2である。)

で表される化合物を 0.0 5 ~ 5 重世 % 含有するポリエチレンテレフタレート

である特許請求の範囲第3項記数のポリエステ ル成形材料

3. 発明の詳細な説明

〔 産薬上の利用分野〕

本発明は、成形用熱可塑性ポリエステルに関し、

更に詳しくは、成形層 時路啟安定性に優れ、パ リを著しく抑制できた成形品を与える新規なポリ エステル組成物に関する。

[従来の技術とその問題点]

耐熱性、電気的性質、耐薬品性に優れており、機 雄、フィルム、ポトル或いはエンジニアリングブ ラスチックとして多くの製品に使用されている。 しかしながら特にエンジニアリングブラスチック 用途において分割型の金型を使用する押出成形や 対出成形では、金型内に落脳樹脂が充填される時、 溶脱粘度が低い場合特に、金型の合わせ目に樹脂 が逃げる現象が起こり、でき上がつた成形品はパ りをつけたままの成形品が得られる。このような 成形品は、成形品自体の物性に抵影響はないが、 外観上成形品1個ずつパリを削らなければならず、 極めて多くの労力を要する。また削り跡が残り商 品価値を低下させることにもなる。又、小さい部 品においてはパリ取りもむずかしく、パリの発生 した成形品は不良品になることさえある。

等のような強化材入樹脂を混練して樹脂化する場 合、剪断熱の発生により加工強度は、押出機パレ ルの温度の設定よりかなり高くなり300℃を越 えると、配合物の分解が起こり結果的には、組成 物全体の分解を促してしまうことがある。

又、成形部品の軽薄短小化によつて、射出成形 機の可塑化容量に対し射出量の割合が小さくなり つつある。このことは、射出成形機内で溶般滞留 している時間が長くなる傾向にあり、溶験温度を 下げられても、時間が長くなることにより分解が 起こり好ましくない。

又、特開昭 55-82748 号公報には、低分子量の エステル型エポキシを配合する例が開示されてい る。しかしながらこのような化合物は、静敏混練 する時に分散性が悪く、不均一に分散するため格 磁粘度の斑が起こる。

このような現象は、エポキシ器の反応性が振めて 速いために、樹脂中へ分散が完了する前に配合剤 自身が架檐反応を起こすためと思われる。災に配 合剤自身が架構反応を起こすことにより黄色の粒

レフタレートは、結晶性を改良 するため、結晶化促進剤として例えば、特公昭 55-47058号公報にはネオペンチルグリコールの 安息香酸エステル、特開昭 57-192450 号公報に ・・・ポリエチレンテレフタレートは、機械的性質、・・・・・はカブロラクトンの安息香盤エステルなど、低分 子量化合物の配合例が開示されている。そのため 化ポリエチレンテレフタレート自身がポリアミド 個脂や、同じポリエステルのポリプチレンテレフ タレート等とは異なり、元来裕傲粘度が低い住質 と相俟つて、極めて脅敵粘度の低い組成物になつ ているため一層パリの発生が容易に起こりやすく なつた。その結果ポリエチレンテレフタレートは、 きわめて成形加工がむずかしい肉脂になつている。 このような欠点を解決するために、例えば特別昭 53-42240号公報には、格触粘度を高める方法と して、ポリエチレンテレフタレートに、トリグリ シジルイソシアヌレートとアクリル敵を配合する 例が開示されている。しかしながらこのような化 合物を使用する場合、低い加工温度と短かい経験 時間では確かに効果があるか、例えばガラス酸維

> 子として見え外観上からも好ましくない。このた めポリエチレンテレフタレート本来の優れた機械 的性質や結晶性を損なうことなく成形加工時に発し 生するパリを抑制又は防止することが強く求めら れているのが実情である。

[発明が解決しようとする問題点]

本発明者らは、このような事情に鑑み、ポリエ チレンテレフタレートについて、機械的性質や結 晶性を損なわず通常の条件下ではもとより高温下 長時間溶融滞留させてもパリの出ない組成物を開 発すべく鋭意研究の結果本発明の組成物に到達し

[問題点を解決するための手段]

即ち、本発明は、

(1)、(A) 固有粘度 0.3 5 以上のポリエチレンテレフ タレート99.9~50重量%

(B)グリシジルメタクリレート5モル%以上を 含むビニル系共重合体 0.1~50 重量% からなるポリエステル成形材料。

(2)、(A) 固有粘度 U. 3 5 以上のポリエチレンテレフ

タレート9 & 9~ は 前 場

(B) グリンジルメタクリレート 5 モル名以上を含むピニル系共取合体 0.1~ 5 0 重量%

(1)分子型2000以上の脂肪族ポリエステル1~

___1 0 旗 拉 %

からなるポリエステル成形材料。

又、その災施題様として、

(3)、(A) 成分のポリエチレンテレフタレートが

(式中のM及びMは同一又は相異なるアルカリ金属、n及びmは1又は2である。) で表される化合物を0.05~5重量%含有するポリエチレンテレフタレート

である特許請求の範囲第1項のポリエステル成 形材料。

(4)、(A) 成分のポリエチレンテレフタレートが

溶液中35℃で求めた固有粘度は、0.35以上が 好ましく、045以上が更に好ましい。上述のポ リエチレンテレフタレートは、通常の製造方法、 例えば密胁重縮合反応、又はこれと固相重縮合反 応と組合わせた方法等により容易に製造できる。 B) 成分として用いられるグリンジルメタクリレー トを含むビニル系共直合体は公知のものが用い得 られる。例えばグリシジルメタクリレート/メチ ルメタクリレート共重合体、グリシジルメタクリ レート/スチレン共重合体、グリシジルメタクリ レート/スチレン/アクリロニトリル共重合体、 グリンジルメタクリレート/メチルメタクリレー トノスチレン共近合体、グリシジルメタクリレー ト/ブチルアクリレート/スチレン共直合体など であり、グリシジルアクリレート/スチレン/ア クリロニトリル共重合体が好ましい。ピニル系共 派合体中のグリシジルアクリレートの世は 5 モル %以上が必要である。 5 モル名未満ではパリ抑制 効果が充分でない。上記個成分の配合並は全組成 中 0. 1 ~ 5 0 垂並%であり、好ましくは 0.5~2 5

(式中のM 及び M'は同一又は相異なるアルカリ金属、n 及びmは1 又は2である。)で表される化合物を Q 0 5 ~ 5 重量%含有するポリエチレンテレフタレート

である特許請求の範囲第3項のポリエステル成。 形材料。

を提供する。

本発明において、AI成分として用いられるポリ エチレンテレフタレートは、一般式

(OM)_n X 12 (OM)_n (SO₃NI')_m

(式中のM及びMは同一又は相異なるアルカリ金属、n及びmは1又は2である。)で表される化合物の~5 重量名を含有し、少なくとも80モル 名以上、好ましくは90モル名以上のエチレンテレフタレートの機り返し単位を含むボリエステルであれば良く、この範囲において他の酸成分及び/又はグリコール成分を共作合していても良い。得られる変性ポリエチレンテレフタレートのフェノール/テトラクロルエタン(6/4重量比)混合

型は%である。配合性が 0.1 型は%未満では、パリを抑制するに充分な溶融粘度迄高めることが出来ず、 5 0 重量%を越えると容融粘度が高くなり過ぎて促動性が小さくなり過ぎてしまい好ましくない。

形加工時のガス発生や | 部品からの揮発性等か ら、2000以上が必要であり、好ましくは4000 以上である。上記四成分の配合量は全組成中1~ 10盾量%であり、好ましくは2~8重量%であ る。配合盘が!重量%未満では、90℃以下の金 - モン化合物を配合できる。ハログン系雖燃剤とし - …… 型温度で充分な結晶性を有する成形品を得ること が闲難であり、熱変形温度の低い成形品しか得ら れない。10瓜量%を超えると、耐熱性が低下し て极敏的性質の劣つた成形品となるため好ましく ない。本発明には各種の強化材を用い得る。強化 材としては、ガラス樹維、カーポン繊維、アルミ ナ粮維、アスペスト粮維、ウオラストナイト、チ タン酸カリウム繊維、アラミド繊維等強化作用を 発現するものであれば一般の公知のものが用い得 る。強化作用を発現するためには、繊維長口と同 径DIの比の値L/Dが10以上の複雑が好ましい。 価格や強化作用発現の面からガラス繊維やカーボ ン粮能が好ましく、ガラス粮能が特に好ましい。

本発明の成形材料に対する強化材の配合盤は、 前記(い+(B)又は(い+(B)+(C)組成物100重射部に

分進み、引張り強さやアイゾット衝撃強度等の機 被的性質や熱変形温度に優れ、成形加工において、 極めてパリ発生の少ない成形品が得られるように なつた。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発 明の技術的範囲はこれらの実施例により限定され るものではない。例中「部」及び「%」は「重量 部」及び「重量%」を示す。

参考例 1

ポリエチレンテレフタレートの重合

テレフタル酸ジメチル100部、エチレングリ コール 7 1 部、 ρ - フエノールスルホン酸ジナト リウム又は2-ナフトール-6-スルホン酸ジナ トリウム0~1部、酢酸マンガン四水塩物 0.05 部、三酸化アンチモン0.05 部を反応器に仕込み、 翌衆気流下180~200℃で3時間エステル交 換反応を行つた。大部分のメタノールを留出させ た役、トリメチルホスフェート 0.03 部を加え、 次に260℃に昇温波圧し、 0.5 mmHgの真空下 280℃で3時間近合反応を行つた。得られたポ

対し250重量を下であり、好ましくは5~ 100重量部、更に好ましくは10~80重量部 である。本発明の組成物には、燃焼性を抑えるの に充分な量の公知のハロゲン系融燃剤又はアンチ ては、例えばデカプロムジフェニルエーテル、プ ロム化ポリスチレン、プロム化架橋ポリスチレン、 プロム化ポリカーポネート、プロム化エポキシ樹 脂、プロム化フエノキシ樹脂、プロム化(ピスフ エノールAノシアヌール酸`) ポリマー等であり、 アンチモン化合物としては例えば三酸化アンチモ ン、五酸化アンチモン、トリフエニルアンチモン、 アンチモン酸ソーダ等が挙げられる。

更に本発明の組成物には、その実用性を損なわ ない範囲で、タルクヤマイカ等の充填剤、紫化線 安定剤、酸化防止剤、無安定剤、雕型剤や潜色剤 を配合することができる。

本組成物は、従来から普通に使用されている金 型温度130℃以上では勿論のこと、90℃以下 の低い金型温度での射出成形条件でも結晶化が充

リマーは白色で、触点260℃(DSC法パーキ ンエルマー2 C型)、固有粘度が0.65であつた。 以下、このポリマーをPETと云う。

参考例 2

脂肪族ポリエステルの重合

アジピン酸ジメチル100部、1.4 - ブタンジ オール141部、テトラプロピルチタネート0.05 部を反応器に仕込み、窒素気流下160~210 ℃で3時間エステル交換反応を行つた。大部分の メタノールが留出した後、260℃に昇温放圧し て、 0.5 maHgの真空下3時間重合反応を行つた。 融点45℃(DSC法パーキンエルマー2C型)、 固有粘度035のポリエステルを得た。以下この ポリマーをポリエステル(A)と云う。

同様にセパシン酸シメチルと 1,2 - プロピレン グリコールを反応させて触点 2 5 ℃、固有粘度 0.3のポリマーを得た。以下このポリマーをポリ エステル(B)と云う。

実施例1~8,比較例1~3

第1妻に示す組成に計量した後、回転式ドラム

式プレンダーで10分 4合した後、70%↓ベ ント式単値押出級のホッパーに投入し、パレル温 度 260-280-280℃で容 融 混練 提ペレットにし た。得られたペレットを140℃で5時間放圧乾 燥後、IS-150E(東芝椴槭製)射出成形機で、 90×66×1 mmの平板金型を用いて、シリンダ - 温度 2 8 5 - 2 8 0 - 2 8 0 - 2 6 0 ℃、射出圧力 600 ~1000kg/cm²、成形サイクル30秒、金型温度85 ℃で充填不足にならない射出圧力に、更にその圧 力に5%加えた圧力で成形を行ない、得られた成 形品のパリの出具合を観察した。又同じ成形機で、 ASTM1号ダンペルとタンザクの成形を行つた。 得られた試験片を使用して、ASTM D638に 準じて引促り強さを、ASTM D256に難じて、 ノッチ付 Izod 衝撃強度を、ASTM D648に単 じて18.6kg/cm² 荷頂下の熱変形温度を測定した。 以下同様に評価した結果を比較例と共に第1表に 示した。

(備考) パリの発生は次に示す3段階で評価した。 A:パリは認められない。

突施例 9~12

実施例1~8に示した方法に準じて各種のグリ シジルメタクリレートを含むビニル系共正合体を 1 重量%配合した結果を第2 表に示した。

Æ 2 野

		PET				アイゾット 衝撃強さ (Kg-cm/cm)	(a)	۲, ا
実	9	69	2) 1	30	1450	1 0.0	2 1 0	Λ
施例	11	69	4) 1	30	1450	1 0.5	210	A A
,	1 2	6 9	6) 1	3 0	1500	1 1. 5	220	A

- 1). P フエノールスルホン酸ジナトリウム 0.5 %含有したポリエチ レンテレフタレート
- 2). プレンマーCP50{ クリシジルメタクリレート/メチルメタク 】 リレート/スチレン共貢合体 }
- 8). プレンマーCP50S[グリシジルメタクリレート/スチレン共 瓜合体〕
- 4). プレンマーCP50M [グリシジルメタクリレート/メチルメタ クリレート共瓜合体】
- 5). プレンマーCP20SA[グリンジルメタクリレート/スチレン /アクリロニトリル共瓜合体]
- 6).03 MA 4 2 9 (旭フアイパーグラス社製)

に多少パリが認められる。 B: ゲート的

C:全周囲にパリが慰められる。

笟 畏

			PET (%)	8) ビニル系 共 <u>頂合体</u> (%)	4) ガラス 被 雑 (%)		アイゾット 衝撃強さ (kg-cm/cm)	熱変形 温 度 (18.6kg (**C)	パリ
	1	1	9 9.9	0. 1	-	800	2.5	8 0	В
		2	9 9.5	0. 5	-	800	3.0	8 5	A
	寒	3	90	1 0	_	950	4.0	100	A
1.	施	4	75	2 5	-	1000	4. 5	110	A
1		_5_	50	5 0	-	950	4. 0	9 0	A
1	刚	6	69	1	30	1400	9. 5	180	A
		7	1)69	1	30	1500	1 1.0	2 2 0	A
1		8	2)69	1	30	1500	1 0.5	220	A
	比	1	100	-	_	700	2.0	7 0	С
	文	2	9 9.95	0.05	-	710	2.0	7 0	C
\perp	列	3	70	-	30	1350	8.0	1 4 0	Ç

- 1). P フエノールスルホン酸ジナトリウム 1 %含有したポリエチ レンテレフタレート
- 2). 2-ナフトール-6-スルホン餃ジナトリウムを1%含有した ポリエチレンテレフタレート 8). プレンマーCP510SA(グリシジルメタクリレート/スチ
- レン/アクリロニトリル共重合体(日本油脂社製))
- 1). 0 3 M A 4 2 9 (旭フアイパーグラス社製)

妥施例13~15

尖雄例 1 ~ 8 に示した方法に準じて脂肪族ポリ エステルを含む場合の結果を第3段に示した。

寫 3

			工共采	ガラス 検 雑	ステル	ž.	アイゾット 衝撃強さ (Kg.cm√cm)	熱変形弧 度 〔18.6 kg/caf〕 (℃)	ベリ
奥	13	6 7	1	3 0	4) 2	1450	1 0.0	2 2 5	A
施	14	6 5	1	3 0	5) 4	1400	1 1.0	220	A
例	15	7 1	1	3 0	5) 8	1250	9. 0	200	A

- 1). P フエノールスルホン酸ジナトリウム 0.5 %含有したポリエチ レンテレフタレート
- 2). プレンマーCP20SA[グリシジルメタクリレート/スチレン /アクリロニトリル共近合体] (日本他版社製)
- 8).03 M A 4 2 9 (加フアイパーグラス社製)
- '4). ポリプチレンアジペート(分子量6000)
- 5). ポリカプロラクトン(分子量70000)

特許出版人 超化成工类次式会社

В

木

袖

社

ΩŲ

補正の内

昭和61年 4月10日 11、明相書第4頁第20行の「効果があるか、」を

特許庁長官

1. 単件の表示

「効果があるが、」に訂正する。

2. 発明の名称

ポリエステル成形材料

3. 補正をする者

事件との関係: 特許出願人 大阪府大阪市北区登岛浜 1丁目 2番 6号 (003) 旭化成工業株式会社 代表取締役社長 世 古 真 臣 €

4. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の間

に訂正する。

(3) 岡第9頁第15行及び第17行の「グリシジル

アクリレート」を「グリシジルメタクリレート」

に訂正する.

以上

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.